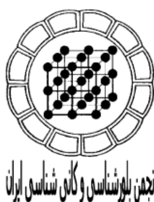
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی و دوم، شمارهٔ اول، بهار ۱۴۰۳، از صفحهٔ ۱۷۹ تا ۱۹۴



بررسی اثر بازپخت و ضخامت لایه جاذب Cs_2AgBiI_6 تهیه شده به روش تبخیر گرمایی بر عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بدون سرب

علی کریمی زارچی[۱،۲]، عباس بهجت*[۱،۲]، حجت امراللهی بیوکی[۱،۲]

۱- گروه اتمی و مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران

۲- گروه پژوهشی فوتونیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۴/۱۸، نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۷/۲۹)

چکیده: پروسکایت‌های بدون سرب بر پایه بیسموت به‌عنوان یک جایگزین امیدوارکننده برای پروسکایت‌های هالید سرب، که سمی بودن و ناپایداری آن‌ها یک چالش بزرگ برای تجاری‌سازی آن‌هاست، در نظر گرفته شده‌اند. با این‌حال، پروسکایت‌های بدون سرب به دلیل گاف انرژی بزرگ و کیفیت نامطلوب لایه نشانی، همچنان دارای مشکل بازده کم هستند. در این پژوهش، پروسکایت دوکاتیونی Cs_2AgBiI_6 با پایداری به نسبت خوب با یک فرآیند تقطیر ساده با موفقیت سنتز شده و سپس به روش تبخیر گرمایی بر بستر متخلخل TiO_2 لایه‌نشانی گردید. اثر بازپخت و همچنین اثر ضخامت لایه پروسکایت تشکیل‌شده، به عنوان لایه جاذب در سلول خورشیدی پروسکایتی، بر ویژگی‌های نوری و الکتریکی آن بررسی شد. گاف انرژی مستقیم Cs_2AgBiI_6 در اثر بازپخت در دمای ۲۵۰°C برابر ۱٫۹۲ eV شد و گستره جذب گسترده‌ای تا حدود ۶۵۰ nm نشان داده شد. منحنی‌های مشخصه چگالی جریان-ولتاژ و طیف نورتابی سلول‌های خورشیدی متخلخل ساخته‌شده با لایه جاذب پروسکایتی Cs_2AgBiI_6 نشان می‌دهند که با دمای بازپخت ۲۵۰°C و ضخامت ۴۰۰ nm بازده سلول به مقدار بهینه ۰٫۹٪ می‌رسد. این شرایط بهینه آشکارا با مشخصه‌های انتقال بار و پایداری نمونه‌ها نیز همخوانی دارد.

واژه‌های کلیدی: *اثر بازپخت؛ پروسکایت دوکاتیونی Cs_2AgBiI_6؛ سلول خورشیدی پروسکایتی بدون سرب؛ لایه‌نشانی تبخیر گرمایی.*

مقدمه

سلول‌های خورشیدی فوتوولتایی منابع انرژی تجدیدپذیر امیدوارکننده‌ای هستند که به عنوان یک جایگزین مناسب برای منابع انرژی تجدیدناپذیر مورد توجه جوامع علمی هستند. جدیدترین نسل از سلول‌های خورشیدی که از سال ۲۰۱۴ توجه بسیاری از دانشمندان و شرکت‌های بزرگ ارائه‌دهنده صفحه‌های خورشیدی را به خود جلب کرده است، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی هستند. نکته‌ی مهم در ارتباط با این گروه از سلول‌های خورشیدی، بهبود سریع بازده آن‌ها طی پژوهش‌های چند سال گذشته است، به طوری که بازده از ۳٫۸٪ در سال ۲۰۰۹ به ۲۶٪ در سال ۲۰۲۲ رسیده است [۱، ۲] که تا امروز به‌عنوان سریع‌ترین فناوری درحال پیشرفت در زمینه‌ی سلول‌های خورشیدی نانوساختار شناخته می‌شود. این پیشرفت بیشتر مربوط به ویژگی‌های فوتولتایی برتر جاذب‌های پروسکایتی بر پایه سرب است. با وجود این، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با چالش‌هایی چون ناپایداری در برابر رطوبت و گرما روبرو هستند. از این‌رو، جایگزینی سرب در ترکیب پروسکایت و سنتز لایه‌های پروسکایتی که این چالش‌ها را مرتفع کند، از مهم‌ترین مسائل در زمینه تجاری‌سازی و کاربرد عملی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی در آینده است. اگرچه بازده تبدیل توان گزارش‌شده برای سلول‌های خورشیدی پروسکایت هالید سرب در رقابت با سلول‌های خورشیدی

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۳۳۵۶۹۴۷۷، نمابر: ۰۳۵۳۸۲۰۰۱۳۲، پست الکترونیکی: abehjat@yazd.ac.ir

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.179]

سیلیکونی تجاری بوده اما سمی بودن سرب در این پروسکایت‌ها یک چالش اساسی برای برابر تجاری‌سازی و تولید در مقیاس وسیع آن است. در سال های اخیر، تلاش‌های گسترده‌ای برای سنتز پروسکایت‌های بدون سرب انجام شده است. به تازگی، بیسموت (Bi^{3+}) به عنوان جایگزینی برای Pb^{2+} در پروسکایت‌های بدون سرب توجه زیادی را جلب کرده است، زیرا این عنصر غیرسمی دارای شعاع یونی pm ۱۰۳ نزدیک به شعاع یونی سرب (pm ۱۱۹) است که می‌تواند با یون‌های متیل‌آمونیوم ($CH_3NH_3I^+$) و ید (I^-) ساختار پروسکایت را تشکیل دهد [۱]. گزارش‌هایی در مورد ویژگی‌های نوری و فوتوولتایی یدید بیسموت متیل‌آمونیوم ($MA_3Bi_2I_9$, $(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$) با ضریب جذب بالا و پایداری طولانی‌مدت منتشر شده است که در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی دارای ولتاژ مدار باز بالایی هستند [۲، ۳]. با این حال، سلول‌های خورشیدی بر پایه $MA_3Bi_2I_9$ بازده پایینی دارند. این عملکرد ضعیف ناشی از روش‌های رسوب‌دهی محلول است که منجر به ریخت‌شناسی و پوشش ضعیف لایه‌های پروسکایت روی بستر می‌شود [۴، ۵]. ریخت‌شناسی لایه‌های پروسکایت وابسته به روش لایه‌نشانی پروسکایت روی زیرلایه، شرایط محیطی هنگام رشد لایه، دمای پخت و مدت‌زمان گرمادهی، نسبت مواد اولیه، حلال‌ها و افزودنی‌های مورداستفاده بوده و روش‌های متعددی برای سنتز و لایه‌نشانی لایه‌ی جاذب پروسکایت گزارش‌شده است که هر یک دارای مزایا و معایبی هستند و وابستگی شدیدی به مواد مورد استفاده در ساختار پروسکایت دارند [۶، ۷]. امکان پیکربندی‌های $A_xBi_yX_{x+3y}$ و A_2MBiX_6 برای پروسکایت‌های بر پایه بیسموت بیشتر است. در این میان، پیکربندی $A_xBi_yX_{x+3y}$، $A_3Bi_2X_9$ یک ساختار شبه پروسکایتی با یک شبکه الکترونی صفر بعدی است؛ اگرچه $AgBiI_4$، Ag_2BiI_5، Ag_3BiI_6 و سایر مواد دارای ابعاد الکترونی به نسبت بالایی هستند، اما همچنان ساختار شبکه الکترونی سه‌بعدی دارند [۸، ۹]. از دلایل اصلی بازده پایین این نوع سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بدون سرب، نقص در جدایش حامل‌های بار است. افزون بر این، انتقال الکترون-حفره در آن به خوبی صورت نمی‌گیرد. بنابراین، درک مؤثر چگونگی جداسازی سریع اکسیتون‌ها و انتقال کارآمد حامل‌ها در لایه‌های نازک نکته کلیدی دستیابی به سلول‌های خورشیدی با بازده بالاست. پروسکایت دوکاتیونی A_2MBiX_6 دارای ساختار شبکه الکترونی سه‌بعدی است که یک ساختار کامل پروسکایت را تشکیل می‌دهد [۱۰]. این نوع ماده پروسکایت می‌تواند به طور مؤثر حامل‌های تولیدشده را جدا و انتقال دهد که برای سلول‌خورشیدی با جریان بالاتر مفید بوده و یک ماده آرمانی برای ساخت سلول‌های خورشیدی پروسکایت است. ماده پروسکایت دوبعدی-سه‌بعدی A_2MBiX_6 دارای مزیت جبران نقص‌های مواد پروسکایتی بر پایه بیسموت با ابعاد کم است و به عنوان آرمانی‌ترین لایه جذب‌کننده نور در ابزارهای فوتوولتایی در نظر گرفته می‌شود [۱۱، ۱۲]. طول عمر نورتابی پروسکایت دوکاتیونی $Cs_2AgBiBr_6$ صدها نانوثانیه بوده و مقدار نظری جرم مؤثر الکترون-حفره نزدیک به $MAPbI_3$ است که می‌تواند آن را به‌عنوان جایگزین پروسکایت بر پایه سرب تبدیل کند [۱۳]. در بیشترگزارش‌هایی که تاکنون پیرامون سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر پایه بیسموت منتشر شده لایه جاذب با فرایند سل-ژل چرخشی ساخته شده است. در سال ۲۰۱۹، وانگ و همکاران سلول خورشیدی پروسکایتی بدون سرب بر پایه بیسموت با بازده ۲٫۵۱٪ با فرایند لایه‌نشانی چرخشی ساختند [۱۴].

در این پژوهش، بر اساس منطقی مشابه، از پروسکایت Cs_2AgBiI_6 به عنوان یک لایه جاذب نور روی لایه متخلخل دی‌اکسید تیتانیوم ($mp\text{-}TiO_2$) به عنوان لایه انتقال‌دهنده الکترون[1] (ETL) برای بررسی اثر عملیات گرمایی بر ویژگی‌های بلوری آن و اعمال آن بر سلول‌های خورشیدی استفاده شد. برای این منظور، نخست پودر Cs_2AgBiI_6 با روش سنتز بر پایه محلول در شرایط تقطیر گرمایی[2]تهیه شد و سپس با روش تبخیر در خلأ بر بستر ETL لایه‌نشانی شد تا یک لایه نازک Cs_2AgBiI_6 تشکیل شود؛ سپس، اثر عوامل لایه‌نشانی، شامل بازپخت در دماهای مختلف و همچنین ضخامت لایه‌های پروسکایت، بر ویژگی‌های فوتوولتایی سلول‌های ساخته شده بررسی شد. انتظار می رود نتایج تحلیل ویژگی های فوتولتاییک سلول‌های خورشیدی پروسکایتی Cs_2AgBiI_6 اساس پژوهشی ویژه ای برای گسترش و کاربرد سلول‌های خورشیدی پروسکایت فراهم شود. همچنین یافته‌های این پژوهش سرنخ روشنی را ارائه می‌کند که تناسب

1-Electron transport layer

2-Solution-based synthesis heating under reflux

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.179]

سنجی ترکیب دقیق می‌تواند تشکیل لایه‌های پروسکایت چندجزئی با کیفیت بالا را تضمین کند.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

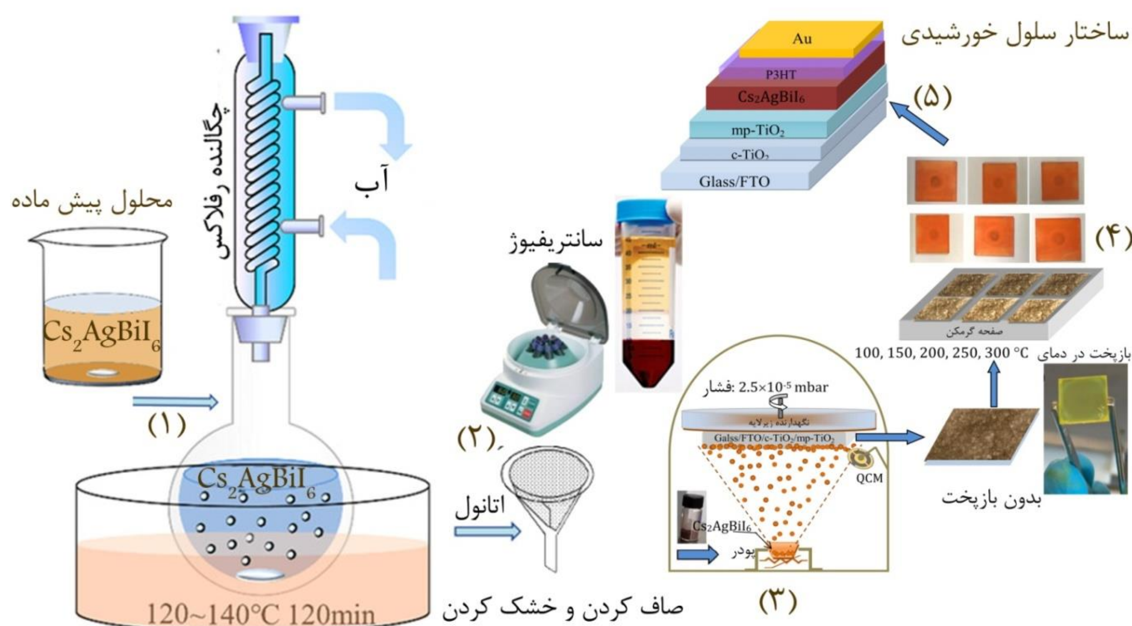
مواد مورد استفاده در این پژوهش برای ساخت لایه‌ی جاذب پروسکایت ترکیبی و به‌کارگیری آن در ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی، شامل یدید بیسموت (BiI_3, ٪۹۹)، یدید سزیوم (CsI, ٪۹۹/۵) و یدید نقره (AgI, ٪۹۹/۵) از شرکت لومتک، چسب دی اکسید تیتانیوم (NR-D20) و پلیمر پلی‌تری‌هگزیل-تیوفن (P3HT) از شریف سولار بودند. تترا ایزوپروپوکساید تیتانیوم (TTIP, ٪۹۸)، اتانول بدون آب (EtOH, ٪۹۹/۵)، اسید هیدرویدید (HI, ٪۹۹) و کلروبنزن (CB, ٪۹۹/۵) از شرکت مرک خریداری شدند.

طیف جذب لایه‌ها با طیف‌سنج Ocean Optics مدل HR4000 اندازه‌گیری شد. از طیف‌سنج Avaspec 2048 TEC با طول موج برانگیختگی ۴۰۵ nm برای طیف‌سنجی نورتابی (PL) حالت پایدار لایه‌ها استفاده گردید. ساختار بلوری نانوساختارها براساس الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) ثبت شده با دستگاه ADVANCE–D8 شناسایی شد. برای بررسی پوشش سطح و ریخت‌شناسی پروسکایت ایجاد شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN, Vega3 استفاده شد. عملکرد فوتوولتایی و مشخصه‌های جریان–ولتاژ، شامل جریان اتصال کوتاه (I_{sc}) و ولتاژ مدار باز (V_{oc}) برای تعیین بازده توان تبدیل سلول (PCE) با دستگاه شبیه‌ساز سلول خورشیدی (Sharif Solar, SIM-1000)، باشدت نور استاندارد 1.5GAM و دستگاه پتانسیواستات (Keithley 2400) اندازه‌گیری شدند.

مراحل تهیه پودر Cs_2AgBiI_6، ساخت لایه نازک آن و استفاده از آن به عنوان جاذب نور در ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی به صورت طرحوار در شکل ۱ نشان داده شده است و جزئیات آن در ادامه بیان می‌شود.

تهیه پودر Cs_2AgBiI_6

نخست ترکیب $AgI:BiI_3:CsI$ با نسبت مولی ۱:۱:۲ را به ۱۰ میلی‌لیتر HI اضافه شده و در یک بالون ته گرد متصل به چگالنده به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۲۰ °C برروی همزن مغناطیسی در شرایط تقطیر گرمادهی شد. ظرف دربردارنده محلول پس از سرد شدن، برای رشد بلور به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. فراورده به دست آمده چند بار با اتانول شستشو داده شد. در هر مرحله شستشو با دستگاه فرامرکزی گریزی، مایع روی آن دور ریخته شد تا مایع شستشو کاملا شفاف گردید. ماده به دست آمده درون کوره در محیط نیتروژن در دمای ۶۰ °C به مدت ۳ ساعت کاملاً خشک شد. فراورده پایانی پودر بلورهای صفحه‌ای شکل به رنگ نارنجی بود.



شکل ۱ طرحواره تهیه پودر Cs_2AgBiI_6 و تشکیل لایه پروسکایت به روش تبخیر خلأ به منظور استفاده در ساختار سلول خورشیدی پروسکایتی.

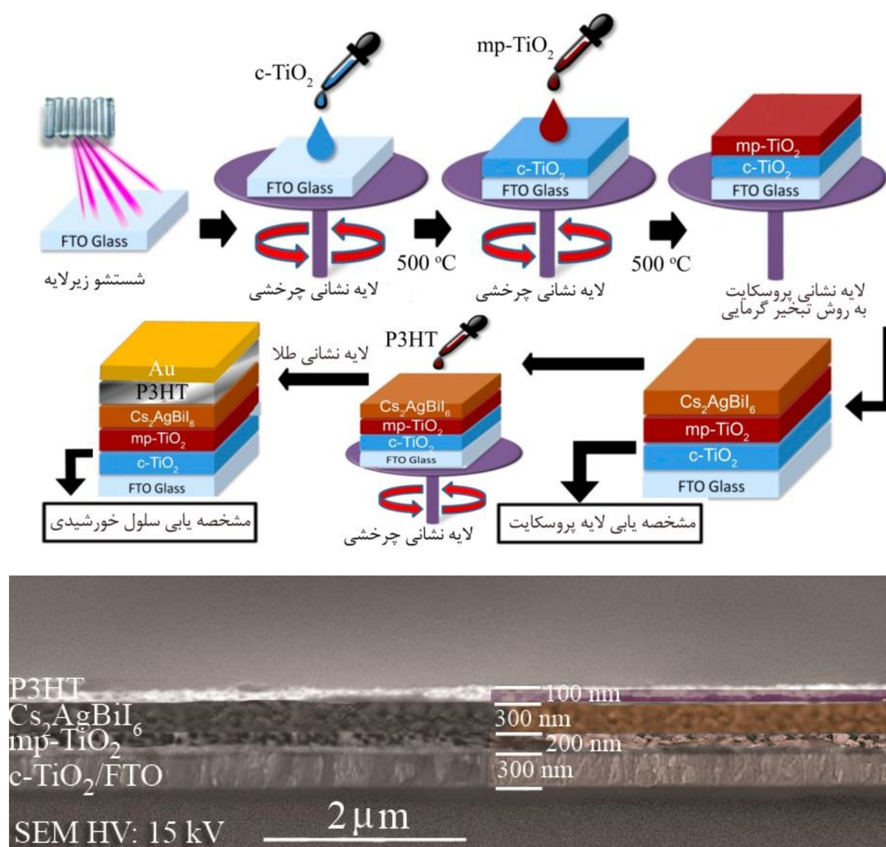
[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.179]

تهیه لایه نازک Cs_2AgBiI_6

پس از تهیه پودر Cs_2AgBiI_6 به روش تبخیر در خلأ با استفاده از دستگاه تبخیر گرمایی (VASBUC78535) دانشکده فیزیک دانشگاه یزد، نخست ۱ گرم از آن در قایقک مولیبدن قرار داده شده و در فشار mbar ۵×۱۰^{-۴} فرایند لایه‌نشانی بر بستر $mp\text{-}TiO_2$ که در فاصله ۳۰ سانتی‌متر از بوته تبخیر قرار داشت با متوسط نرخ تبخیر nm/s ۰/۴ انجام شد. ضخامت لایه‌های تشکیل شده با استفاده از ریز ترازوی بلور کوارتز (QCM) نصب شده در محل نگهدارنده زیرلایه حدود nm ۳۰۰ اندازه‌گیری شد.

ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی

مراحل ساخت سلول خورشیدی پروسکایتی بر پایه لایه جاذب Cs_2AgBiI_6 که به روش تبخیر گرمایی لایه نشانی شده است در شکل ۲ به صورت طرحواره نشان داده شده است. به‌طور خلاصه، نخست زیرلایه اکسیدقلع آلاییده با فلئور (FTO) با استفاده از پودر روی و اسید هیدروکلریک 2M الگودهی شد. سپس با آب دوبار تقطیر، استون و اتانول در دستگاه فراصوت شستشو داده شد و پس از خشک شدن به مدت ۲۰ دقیقه در معرض پرتو UV قرار گرفت. لایه سدکننده حفره ($c\text{-}TiO_2$) به روش چرخشی با محلول M ۰/۱۵ TTIP در اتانول با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه لایه‌نشانی شد و در دمای ۵۰۰°C به مدت ۳۰ دقیقه بازپخت شد. برای لایه‌نشانی لایه متخلخل ($mp\text{-}TiO_2$)، خمیر رقیق شده‌ی نانوذرات TiO_2 در اتانول (با نسبت وزنی ۱به ۵) روی زیرلایه طی دو مرحله با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ ثانیه و سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه لایه‌نشانی شد. سپس لایه‌ها، نخست به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ ^oC و سرانجام تا دمای ۵۰۰ ^oC به مدت ۳۰ دقیقه گرمادهی شدند. پس از سردشدن لایه‌ها تا دمای اتاق، لایه‌نشانی پروسکایت Cs_2AgBiI_6، به روش تبخیر گرمایی بیان شده در بخش پیش، روی لایه متخلخل $FTO/c\text{-}TiO_2/mp\text{-}TiO_2$ انجام شد.



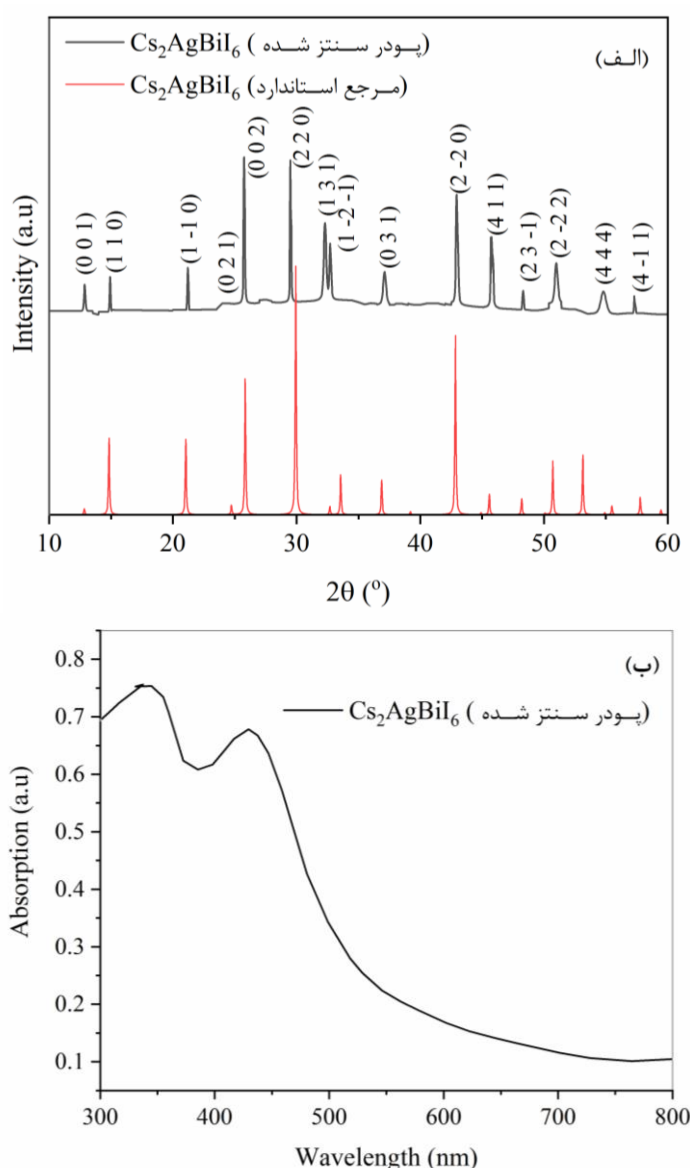
شکل ۲ طرحواره مراحل لایه‌نشانی سلول خورشیدی پروسکایتی با لایه جاذب Cs_2AgBiI_6 تهیه شده به روش تبخیر گرمایی و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع سلول ساخته شده که ضخامت هر لایه آن مشخص شده است.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.179]

برای لایه انتقال‌دهنده حفره، محلولی از پلیمر P3HT حل شده در کلروبنزن بدون آب (۲ mg/ml) روی لایه پروسکایت با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ ثانیه لایه‌نشانی شد. برای بهبود بلورینگی لایه انتقال‌دهنده حفره، لایه‌ها به مدت ۵ دقیقه در دمای ۱۲۰ ^{o}C پخت شده و سپس برای ۱۲ ساعت در خشکانه قرار داده شدند تا فرایند اکسایش انجام شود. سرانجام کاتد طلا به ضخامت ۸۰ nm به روش کندوپاش روی پروسکایت لایه‌نشانی شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع لایه‌های تشکیل شده در ساخت سلول خورشیدی ضخامت هر لایه در شکل ۲ آورده شده است. دیده می شود که لایه‌ها به خوبی در تماس باهم لایه‌نشانی شده‌اند.

بحث و بررسی

شکل ۳ الف الگوی پراش پرتو ایکس پودر Cs_2AgBiI_6 تهیه شده به روش تقطیر گرمایی را نشان می‌دهد که با الگوی پراش ساختار بلوری مرجع استاندارد شبیه‌سازی شده با نرم‌افزار VESTA براساس فایل داده‌های بلورنگاری (cif) همخوانی دارد. قله‌های پراشی پودر سنتز شده در زاویه 2θ برابر با ۱۲/۷، ۱۴/۸، ۲۱/۲، ۲۴/۵، ۲۵/۷، ۲۹/۴، ۳۲/۸، ۳۳/۷، ۳۶/۸، ۴۲/۶، ۴۵/۳، ۴۸/۲، ۵۰/۵، ۵۲/۸ و ۵۷/۳° به ترتیب مربوط به راستاهای بلوری (۰۰۱)، (۱۱۰)، (۰ ۱- ۱)، (۰۲۱)، (۰۰۲)، (۲۲۰)، (۱۳۱)، (۱- ۲- ۱)، (۰۳۱)، (۰ ۲- ۲)، (۴۱۱)، (۱- ۳ ۲)، (۲ ۲- ۲)، (۴۴۴) و (۱ ۱- ۴) از Cs_2AgBiI_6 هستند.



شکل۳ االف) الگوی پراش پرتو ایکس، ب) طیف جذب در گستره طول موج‌های مرئی از پودر Cs_2AgBiI_6 تهیه شده به روش تقطیر گرمایی.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.179]

میانگین اندازه ریزبلورک‌ها با رابطه شرر حدود ۴۰ nm محاسبه گردید. شکل ۳ب هم‌چنین طیف جذب در ناحیه طول موج-های مرئی برای بلورهای پروسکایت را نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود، قله جذب در طول موج نزدیک به ۴۴۰ nm ظاهر شده است و لبه جذب نزدیک ۶۳۰ nm قرار دارد انرژی گاف نواری آن حدود ۱٫۹۷ eV به دست می‌آید که با نتایج دیگران همخوانی دارد [۱۵].

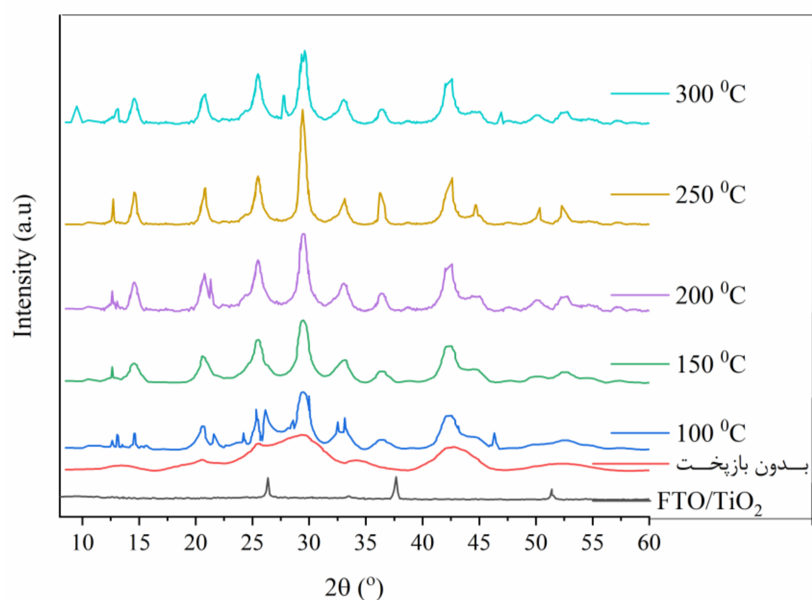
به دلیل حساسیت بالای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به ریختار لایه پروسکایت، ثابت شده است که کنترل بلورینگی لایه پروسکایت برای پایداری و تکرارپذیری عملکرد فوتوولتایی سلول بسیار مهم است [۱۶]. از این رو، برای تشکیل لایه بهینه پروسکایت، باید یک روش مؤثر برای رشد و هسته‌زایی پروسکایت به کار رود. از آنجا که بلورینگی لایه‌های پروسکایت به شدت وابسته به دمای بازپخت است، با تغییر دمای بازپخت، ریختار آنها به طور قابل توجهی متفاوت می‌شود. به این‌منظور، لایه‌های نازک پروسکایت Cs_2AgBiI_6 پس از پایان فرایند لایه‌نشانی بر بستر mp-TiO_2، برای بازپخت بر روی صفحه گرمکن در دماهای ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ ^oC به مدت ۱۵ دقیقه حرارت‌دهی شدند و تأثیر دماهای مختلف بر بلوری‌شدن آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است برای نمونه بدون بازپخت فقط قله‌های مربوط به زیرلایه مشخص است که نشان‌دهنده متبلور نبودن نمونه است. با افزایش دمای بازپخت قله‌های مشخصه فاز پروسکایت Cs_2AgBiI_6 به تدریج ظاهر می‌شود و روند افزایش تدریجی شدت قله‌ها، نشان می‌دهد بلورینگی لایه‌ها به تدریج افزایش می‌یابد. قله‌های مشخصه در الگوی XRD، در موقعیت 2θ برابر ° ۱۴٫۵، ۲۰٫۸، ۲۵٫۵، ۲۹٫۴، ۳۳٫۴ و ۴۲٫۶ مربوط به جهت‌های بلوری Cs_2AgBiI_6 است. با این‌حال قله‌های مشخصه در موقعیت ° ۹٫۵، ۱۳٫۰، ۲۴٫۳، ۲۶٫۱، ۲۹٫۹ و ۴۶٫۱ نیز به وجود آمده ناشی از فاز بلوری $Cs_3Bi_2I_9$ است [۱۷].

با افزایش بیشتر دمای بازپخت، قله‌های مشخصه فاز پروسکایت $Cs_3Bi_2I_9$ به تدریج ناپدید می‌شوند و شدت قله پراش Cs_2AgBiI_6 قوی‌تر می‌شود، که نشان می‌دهد با افزایش دمای بازپخت، قله‌های اضافی فاز Cs_2AgBiI_6 از حالت نامشخص به تدریج بهبود می‌یابند و تبلور آن به‌تدریج افزایش می‌یابد و قله‌های $Cs_3Bi_2I_9$ نیز ناپدید می‌شوند و فاز خالص Cs_2AgBiI_6 به‌دست می‌آید. با این حال، زمانی که دما از ۲۵۰ ^oC به ۳۰۰ ^oC افزایش می‌یابد، قله پراش XRD لایه Cs_2AgBiI_6 ضعیف‌تر شده و مجدداً قله مشخصه $Cs_3Bi_2I_9$ ظاهر می‌شود، که نشان می‌دهد دمای بالا برای تشکیل فاز خالص Cs_2AgBiI_6 مساعد نیست.

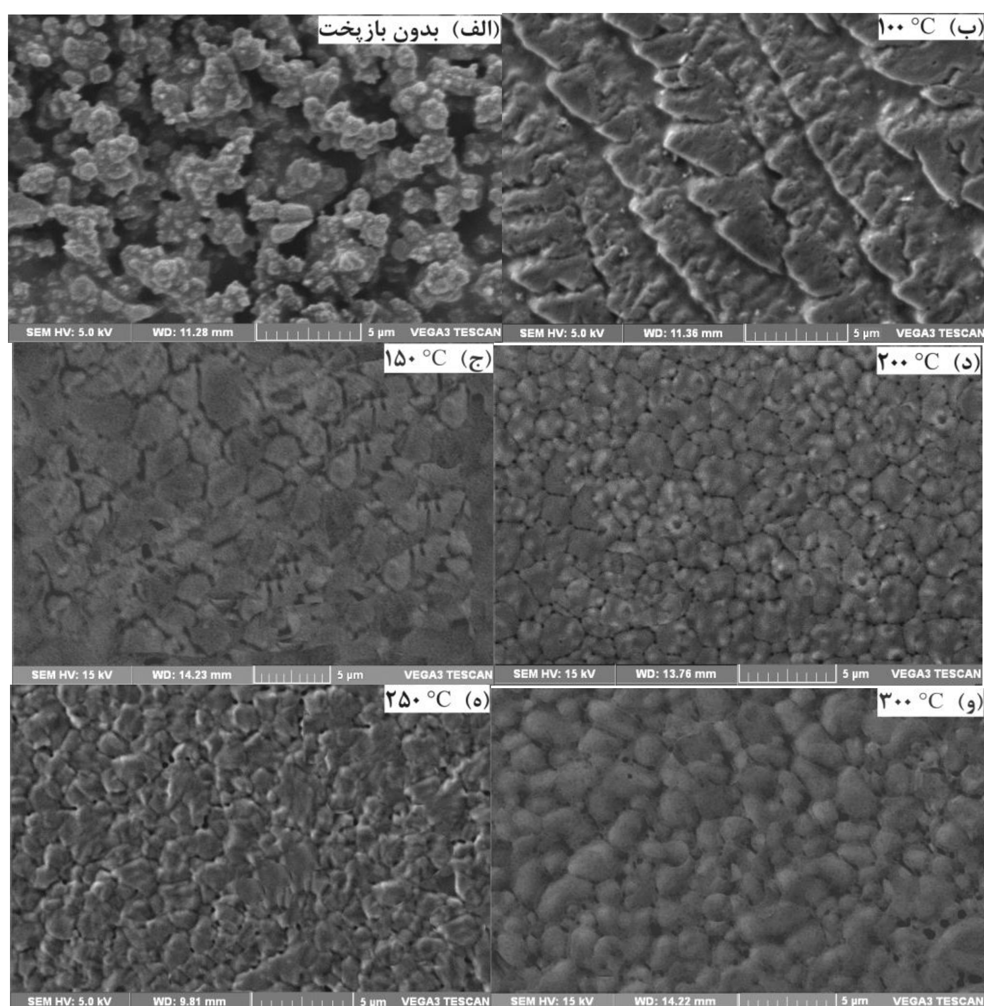
ریخت‌شناسی سطح فیلم پروسکایت مستقیماً بر عملکرد سلول‌خورشیدی تأثیر میگذارد. به منظور بررسی تأثیر بازپخت در دماهای مختلف بر ریخت‌شناسی فیلم پروسکایت تهیه شده، تصاویر SEM از سطح پروسکایت پس از بازپخت در دماهای مختلف تهیه شد، که در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ الف و شکل ۵ ب نشان داده شده است، وقتی دمای بازپخت کمتر از ۱۵۰°C است، سطح فیلم ناهموار، تراکم غیریکنواخت و اندازه دانه‌ها کوچک است، که ممکن است منجر به کاهش جریان سلول و یا حتی اتصال کوتاه شود. شکل ۵ ج- و نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت، اندازه دانه‌ها به تدریج افزایش می‌یابد و پوشش سطح فیلم افزایش می‌یابد. در شرایط بازپخت ۳۰۰°C، اگرچه تجزیه جزئی وجود دارد، ولی اندازه دانه‌های پروسکایت افزایش یافته و سطح متراکم‌تر است.

طیف جذب در ناحیه طول موج نور مرئی برای لایه‌های Cs_2AgBiI_6 بازپخت‌شده در دماهای مختلف در شکل ۶ الف آورده شده است. نتایج طیف‌سنجی نشان می‌دهد، با توجه به ضخامت کم لایه‌ها (تقریباً ۳۰۰nm)، با افزایش دمای بازپخت تا دمای۲۵۰°C، میانگین جذب اپتیکی در نزدیکی لبه جذب افزایش می‌یابد و لبه جذب نیز به سمت طول‌موج‌های بالاتر جابجا می‌شود. در دمای ۳۰۰°C، شدت جذب قوی‌تر است و لبه‌های باند جذب مضاعف ظاهر می شود که ناشی از تشکیل دو فاز پروسکایت در اثر تجزیه گرمایی می‌باشد. متفاوت بودن جذب ناشی از میزان و نوع بلورینگی پروسکایت است. این موضوع در الگوی XRD بحث شد (شکل ۴).

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.179]

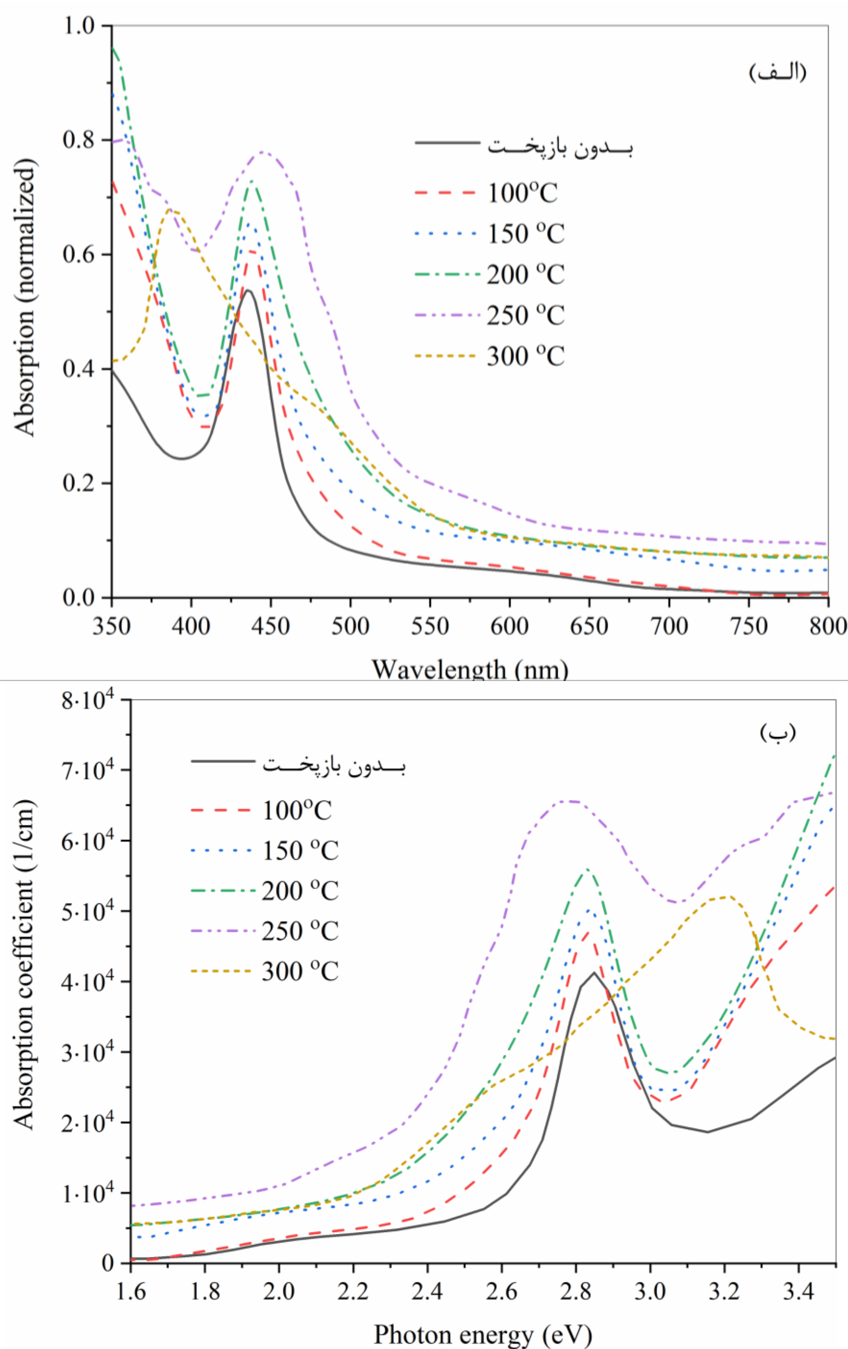


شکل۴ الگوی پراش پرتو ایکس لایه‌های نازک Cs_2AgBiI_6 بازپخت‌شده در دماهای مختلف.



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی لایه نازک پروسکایت Cs_2AgBiI_6 بازپخت شده در دمای مختلف.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.179]



شکل ۶ الف) نمودار طیف جذب در گستره طول موج‌های مرئی و ب) نمودار ضریب جذب نسبت به انرژی فوتون فرودی برای لایه نازک پروسکایت Cs_2AgBiI_6 بازپخت شده در دماهای مختلف.

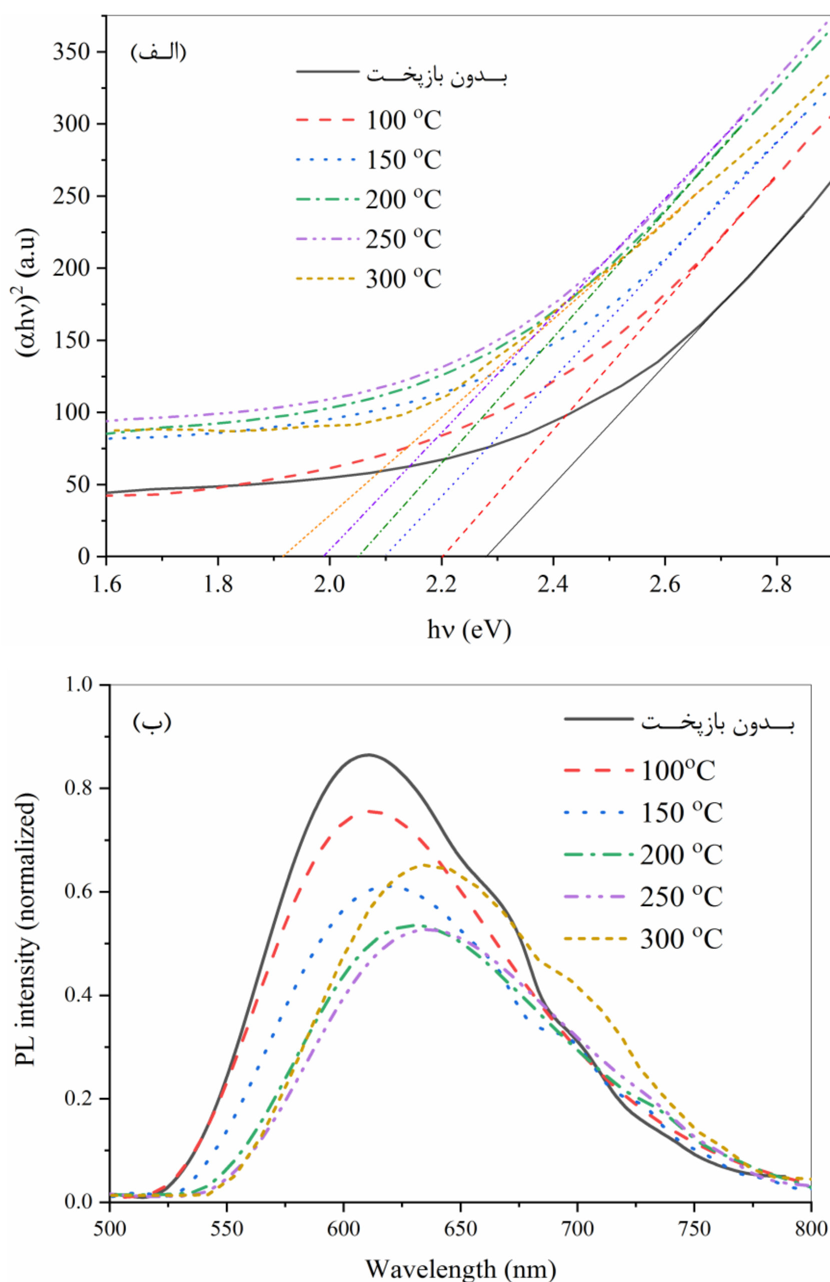
محاسبه گاف نواری نمونه‌ها به روش Tauc که وابسته به ضریب جذب فوتون‌های فرودی است از رابطه ۱ محاسبه می‌شود.

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (۱)$$

که در آن α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون تابشی، و B یک مقدار ثابت است و m برای گاف انرژی غیرمستقیم ۲ و برای گاف انرژی مستقیم برابر ۰/۵ است [۱۸]. با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$بر حسب $h\nu$ و تعیین محل برون‌یابی داده‌ها در نزدیکی لبه جذب با محور افقی به ازای α=0، گاف انرژی مستقیم نمونه‌ها برآورد شد. ضریب جذب (α) نیز با استفاده نمودار جذب و تعیین میزان جذب اپتیکی (A) و ضخامت برآورد شده برای لایه‌ها (t)، از رابطه α=2.303A/t محاسبه می‌شود. نمودار

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.179]

ضریب جذب بر حسب طول موج در شکل ۶ ب بیانگر این است که مقادیر به‌دست آمده از مرتبه 10^4 cm^{-1} است که نشان می‌دهد نمونه‌های سنتز شده با این ضخامت کم (تقریباً ۳۰۰nm) می‌توانند به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی استفاده شود [۱۹]. مقادیر گاف انرژی لایه‌های پروسکایت Cs_2AgBiI_6 محاسبه شده از روی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ شکل ۷ الف نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت گاف نواری کاهش می‌یابد و از مقدار ۲٫۲۶ eV برای لایه‌های بدون بازپخت به ۱٫۹۲ eV برای نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۳۰۰ °C می‌رسد که به‌درستی با سنتز پروسکایت‌های ترکیبی حاصل از نتایج دیگران مطابقت دارد [۲۰-۲۲]. بنابراین، بلورینگی لایه‌های پروسکایت با افزایش دمای بازپخت افزایش می‌یابد [۲۳].



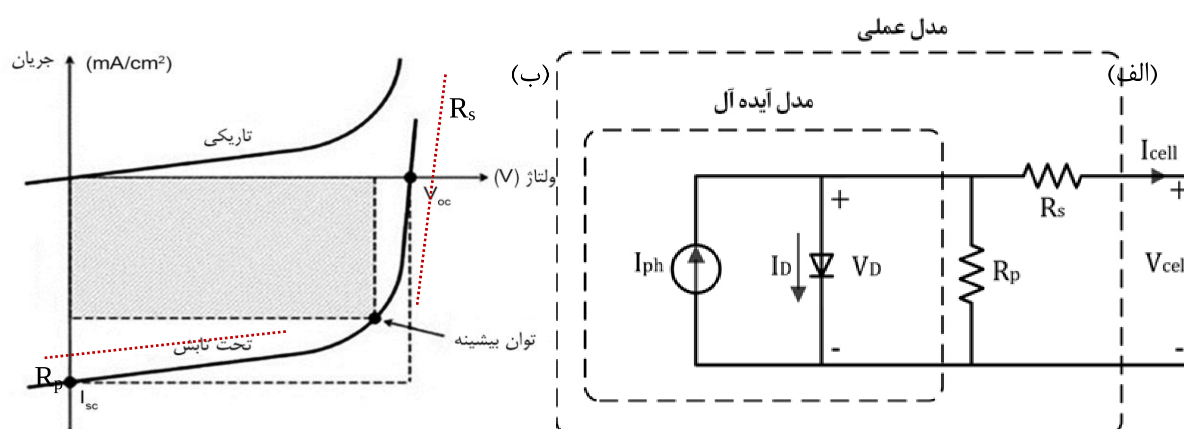
شکل ۷ الف) نمودار تائوک و ب) طیف نورتابی لایه پروسکایت Cs_2AgBiI_6 تشکیل شده روی لایه متخلخل TiO_2، بازپخت شده در دماهای مختلف.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.179]

شکل ۷ ب، نمودار شدت طیف PL بر حسب طول موج برای لایه‌های پروسکایت لایه‌نشانی شده بر بستر $mp\text{-}TiO_2$ بازپخت شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای بازپخت، شدت PL به تدریج کاهش می‌یابد، که نشان می‌دهد بازترکیب تابشی در لایه‌ها کاهش و بازترکیب غیرتابشی افزایش می‌یابد. این کاهش شدت PL می‌تواند ناشی از کاهش نقص‌ها و افزایش بلورینگی لایه باشد که باعث بهبود انتقال بار در سطح مشترک لایه انتقال دهنده الکترون/پروسکایت می‌شود [۲۴]. همان‌طور که از طیف PL (شکل ۷ ب) مشاهده می‌شود با افزایش دمای بازپخت بیشتر از ۲۵۰ °C، شدت قله PL مجدداً افزایش یافته و هم‌چنین جابجایی لبه نشر به سمت طول موج‌های بلندتر و ایجاد قله‌های مضاعف در این ناحیه خواهد شد که منجر به کاهش گاف انرژی و متعاقب آن باعث ایجاد نقص در نوار رسانش شده و میزان تزریق الکترون را در مرز مشترک پروسکایت/TiO_2، کاهش می‌دهد. این امر احتمالاً منجر به کاهش چگالی جریان اتصال کوتاه و در نتیجه کاهش بازده سلول‌ها خواهد شد. در دمای ۳۰۰ °C، به دلیل تبلور ناقص Cs_2AgBiI_6، قله‌های مضاعف در طیف PL دیده می‌شود که نشان‌دهنده وجود دو فاز پروسکایت است که با نتایج طیف جذب نیز مطابقت دارد. هم‌چنین بازترکیب تابشی در این دمای بازپخت توسط اکسیتون‌های تولید شده در Cs_2AgBiI_6 افزایش می‌یابد [۲۵].

علاوه بر تأثیر مستقیم روش آماده‌سازی و دمای بازپخت بر عملکرد سلول خورشیدی، اتلاف در مرز بین لایه‌ها و هم‌چنین داخل لایه‌ها نیز یکی دیگر از عوامل مهم مؤثر بر عملکرد سلول است که به میزان نواقص موجود در لایه‌ها وابسته است [۲۶]. شکل ۸ الف مدار معادل یک سیستم فوتوولتاییک که با یک منبع جریان و دیود موازی شده، شبیه‌سازی شده را نشان می‌دهد. می‌توان دریافت که هر دو مقاومت سری (R_s) و مقاومت موازی (R_p)، که از روی شیب منحنی جریان-ولتاژ (شکل ۸ ب) به ترتیب در نقاط V_{oc} و I_{sc} به دست می‌آید، در میزان اتلاف نقش دارند که بر عملکرد سلول تأثیر می‌گذارد. بنابراین، کاهش میزان اتلاف در داخل لایه‌های سلول با تنظیم پارامترهای ساخت برای کاهش R_s و افزایش R_p در طول فرآیند آماده‌سازی نیز یک رویکرد مؤثر برای بهبود کارایی سلول است.

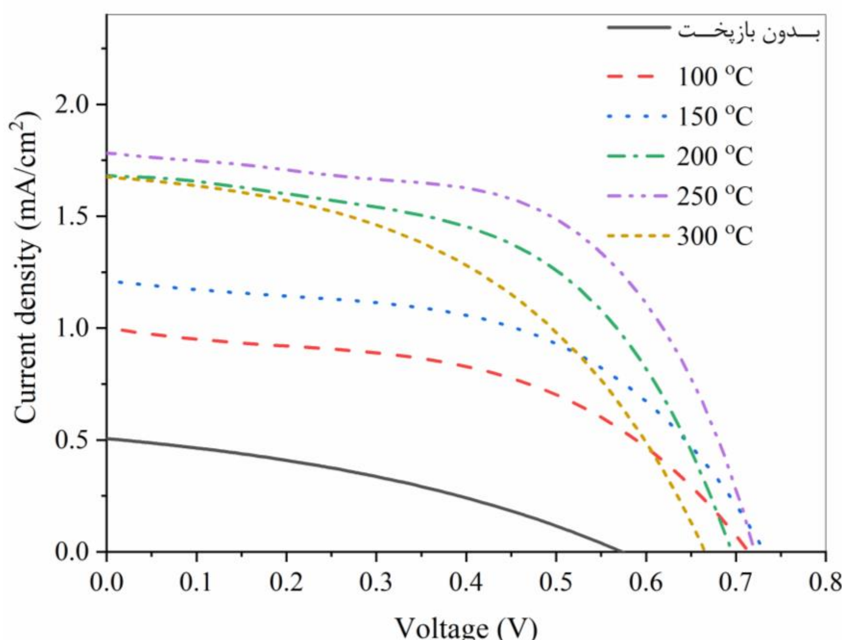
نقص‌های بلوری و یا وجود ناخالصی در بین اتصالات لایه‌ها نیز سبب بازترکیب الکترون – حفره و کاهش مقاومت R_p می‌شوند. مطابق شکل ۸ کاهش مقاومت موازی سبب عبور جریان نشتی از این مقاومت شده که منجر به کاهش جریان خروجی سلول و کاهش ولتاژ مدار باز (V_{oc}) سلول خورشیدی می‌گردد. عوامل ایجاد مقاومت R_s، می‌تواند ناشی از وجود ناخالصی و کیفیت اتصال لایه‌ها، عمق نفوذ لایه‌ها و میزان سطوح مشترک ذرات بلوری باشد. از شکل ۸ ب می‌توان دریافت که اگر R_s خیلی بزرگ و R_p خیلی کوچک باشد، به ترتیب V_{oc} و J_{sc} کاهش می‌یابد که نتیجه آن کاهش ضریب پر شدگی (FF) سلول و کارایی آن باشد.



شکل ۸ الف) مدل تک‌دیودی سلول خورشیدی با مقاومت‌های سری و موازی، ب) نمودارجریان-ولتاژ برای سلول‌های خورشیدی در تاریکی و در زیر تابش.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.179]

شکل ۹، نمودار چگالی جریان-ولتاژ (J-V) و عملکرد فوتوولتائیک سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بر پایه لایه‌های جاذب Cs_2AgBiI_6 که در دماهای مختلف بازپخت شده‌اند را نشان می‌دهد. پارامترهای فوتوولتائیک شامل ولتاژ مدار-باز (V_{oc})، چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc})، فاکتور پرشدگی (FF)، بازده (PCE) و همچنین مقدار مقاومت سری (R_s) و مقاومت موازی (R_p) سلول‌های ساخته شده از نمودار شکل ۹ بدست آمد که در جدول ۱ خلاصه شده است. از آنجایی که همواره بازدهی در حالت روبش معکوس بالاتر از روبش مستقیم است، مقادیر به دست آمده مربوط به روبش معکوس می‌باشد. در منحنی J-V ، مقدار V_{oc} سلول به طور متوسط بین ۰/۶ ولت و ۰/۷ ولت تغییر می‌کند. دلیل اصلی این است که V_{oc} به طور قابل توجهی تحت تأثیر گاف انرژی Cs_2AgBiI_6 قرار می‌گیرد [۲۷]. چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc}) تحت تأثیر عوامل زیادی مانند ضخامت لایه جاذب نور، تطابق سطح انرژی لایه‌های بالایی و پایینی و فشرده‌بودن فیلم و غیره قرار دارد. نتایج نشان می‌دهد که سلول خورشیدی با لایه جاذب با فاز خالص Cs_2AgBiI_6 پس از عملیات گرمایی در ۲۵۰°C دارای بیشترین مقدار J_{sc} نزدیک به mA/cm^2 ۰/۷۷ و بزرگترین مقدار ضریب پرشدگی (۶۸٪) است. مقادیر R_s آن نیز برابر $۱۰۰Ω/cm^2$ و R_p برابر $۳۲۵۰Ω/cm^2$ است که نشان می‌دهد کمترین میزان اتلاف انرژی داخلی سلول در این دما می‌باشد و در نتیجه بازده آن نیز بیشینه است. سلول‌های خورشیدی با لایه جاذب Cs_2AgBiI_6 تحت دماهای بازپخت دیگر از جمله دمای ۳۰۰°C دارای مقادیر R_s بیشتر و R_p کمتری نسبت به نمونه بازپخت شده در دمای ۲۵۰ °C هستند و همچنین ضریب پرشدگی (FF) بالایی ندارند که نشان دهنده اتلاف زیاد انرژی داخلی است.



شکل ۹ نمودارچگالی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی پروسکایتی بر پایه لایه جاذب Cs_2AgBiI_6 بازپخت شده در دماهای مختلف.

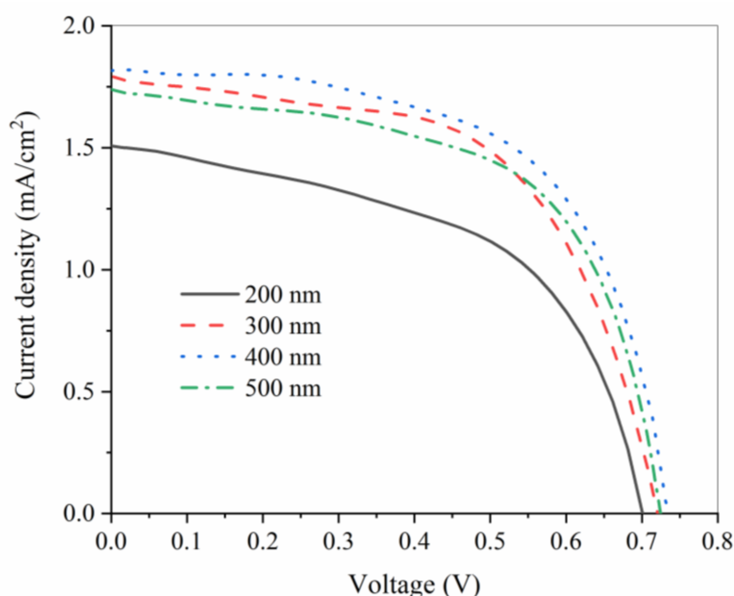
جدول ۱ مشخصه‌های فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با لایه جاذب Cs_2AgBiI_6 بازپخت شده در دماهای مختلف

دمای بازپخت	بدون بازپخت	۱۰۰°C	۱۵۰°C	۲۰۰°C	۲۵۰°C	۳۰۰°C
J_{sc} (mA.cm^{-2})	۰/۵۰	۱/۰۲	۱/۲۳	۱/۶۸	۱/۷۸	۱/۶۷
V_{oc} (V)	۰/۵۷	۰/۷۱	۰/۷۲	۰/۶۹	۰/۷۱	۰/۶۷
FF	۰/۲۸	۰/۴۷	۰/۵۷	۰/۵۸	۰/۶۷	۰/۴۶
R_s (Ω.cm^2)	۷۸۰	۲۱۰	۱۹۰	۱۱۰	۱۰۰	۱۳۰
R_p (Ω.cm^2)	۱۸۱۰	۲۱۲۰	۲۶۵۰	۳۴۵۰	۳۲۵۰	۲۵۷۰
PCE (%)	۰/۰۸	۰/۳۴	۰/۵۰	۰/۶۷	۰/۸۵	۰/۵۱

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.179]

هرچند بازده کلی سلول در این نمونه ایده‌آل نیست، که ممکن است به دلیل ضخامت بهینه نشده لایه پروسکایت باشد. بنابراین یک دمای بهینه و یک ضخامت بهینه برای بازدهی سلول وجود خواهد داشت. بر این اساس، تأثیر ضخامت لایه پروسکایت بر عملکرد سلول نیز بررسی شد. شکل ۱۰ منحنی‌های J-V مربوط به سلول‌های خورشیدی با ضخامت‌های مختلف لایه جاذب Cs_2AgBiI_6 که در دمای ۲۵۰°C پخت شده‌اند را نشان می‌دهد و جدول ۲ پارامترهای فوتوولتاییک مربوط به آن را فهرست می‌کند. همان‌گونه که منحنی‌های چگالی جریان- ولتاژ نشان می‌دهد با افزایش ضخامت لایه جاذب از ۲۰۰ nm به ۴۰۰ nm چگالی جریان افزایش و بازده سلول نیز به تدریج افزایش می‌یابد، در حالی‌که R_s و R_p تغییر چندانی ندارند ولی با افزایش ضخامت تا nm ۵۰۰ ضریب پرشدگی به‌دلیل کاهش رسانندگی، کاهش اندکی یافته است [۲۸]. به طور کلی با افزایش ضخامت بیشتر از nm ۴۰۰ تغییر چندانی در پارامترهای فوتوولتاییک از جمله بازده سلول مشاهده نمی‌شود. به عبارتی بهترین عملکرد سلول‌ها مربوط به ضخامت لایه جاذب در حدود ۴۰۰ nm است.

در ادامه، پایداری سلول‌های ساخته‌شده با دماهای مختلف بازپخت لایه جاذب Cs_2AgBiI_6 برای مدت ۴ هفته که در محیط آزمایشگاه و ظرف دربسته نگهداری شده بود مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱۱ یک تحلیل آماری از ۵ سلول در هر دمای بازپخت را نشان می‌دهد. این اطلاعات به صورت نمودارهای جعبه‌ای برای پارامترهای چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{sc})، ولتاژ مدار باز (V_{oc})، فاکتور پرشدگی (FF) و بازده تبدیل توان (PCE) برای سلول‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در دماهای مختلف نشان داده شده است. مقادیر آماری متوسط برای J_{sc}، V_{oc}،FF و PCE مشابه با مقادیر مشخصه‌یابی بهترین عملکرد سلول‌ها است که در جدول ۱ آورده شده است.

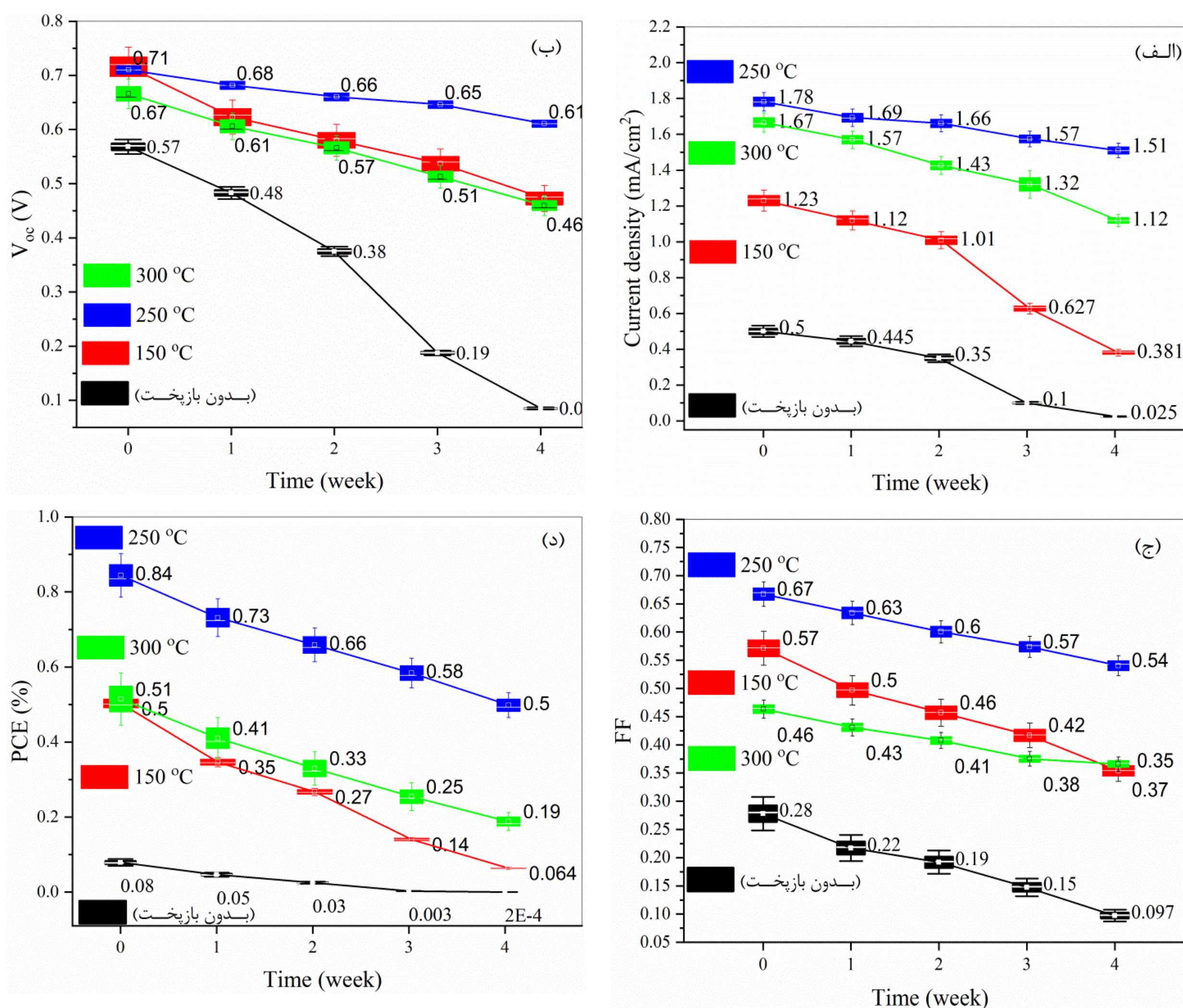


شکل ۱۰ نمودار چگالی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی پروسکایتی بر پایه لایه جاذب Cs_2AgBiI_6 با ضخامت‌های مختلف.

جدول ۲ مشخصه‌های فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی با لایه جاذب Cs_2AgBiI_6 با ضخامت‌های مختلف

ضخامت	۲۰۰ nm	۳۰۰ nm	۴۰۰nm	۵۰۰nm
J_{sc} (mA.cm^{-2})	۱/۵۰	۱/۷۸	۱/۸۲	۱/۷۴
V_{oc} (V)	۰/۶۹	۰/۷۱	۰/۷۲	۰/۷۱
FF	۰/۵۸	۰/۶۷	۰/۶۹	۰/۶۷
R_s (Ω.cm^2)	۱۰۰	۱۰۰	۹۰	۹۰
R_p (Ω.cm^2)	۳۱۲۰	۳۲۵۰	۳۳۸۰	۳۳۳۰
PCE (%)	۰/۶۰	۰/۸۵	۰/۹۰	۰/۸۳

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.179]

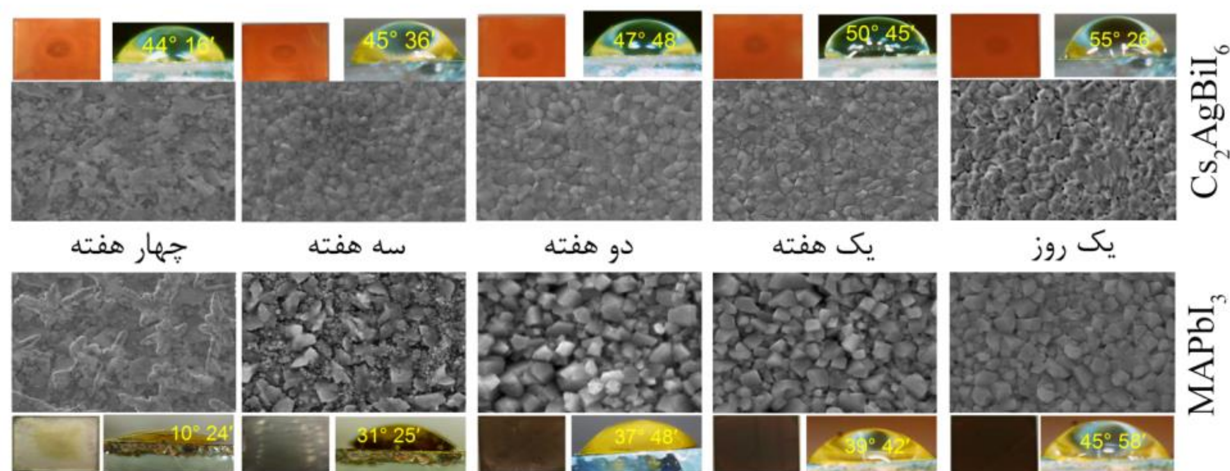


شکل ۱۱ نتایج آماری برای پارامترهای فوتوولتائی ۵ سلول ساخته‌شده با لایه‌های جاذب بازپخت شده در دماهای مختلف.

همان‌طور که از نمودار شکل ۱۱ د دیده می‌شود بهترین پایداری برای سلول ساخته‌شده با دمای ۲۵۰°C است که می‌تواند ناشی از سطح فشرده و بدون حفره پروسکایت باشد. کمترین پایداری مربوط به سلول‌های ساخته‌شده دمای محیط و دمای ۱۵۰°C است که احتمالاً ناشی از نواقص سطحی و حفره‌های تشکیل‌شده در سطح پروسکایت است که نقش مراکز بازترکیب را ایفا کرده و منجر به نفوذ رطوبت و تجزیه پروسکایت در دراز مدت شده و پایداری سلول را کاهش می‌دهد.

مطالعه بر روی تأثیر شرایط محیطی بر پایداری لایه جاذب Cs_2AgBiI_6 و مقایسه با پایداری لایه $MAPbI_3$، به عنوان یکی از معروف‌ترین و پرکاربردترین ترکیبات پروسکایتی هالیدی بر پایه سرب که در سلول های خورشیدی پرووسکایتی استفاده می شود، در حال انجام است. همان‌طور که تصاویر SEM و عکس‌های دیجیتال از مقایسه بین سطح پروسکایت $MAPbI_3$ و Cs_2AgBiI_6 تحت شرایط محیطی یکسان در مدت ۴ هفته نشان می‌دهد (شکل ۱۲)، پروسکایت $MAPbI_3$ سریع‌تر از پروسکایت Cs_2AgBiI_6 تخریب شد، به‌طوری‌که بعد از ۳ هفته تقریباً سطح پروسکایت به طور کامل تخریب شد که احتمالاً به دلیل حضور نواقص سطحی، افزایش تجمع بار و بازترکیب آن‌ها، تبدیل فاز پروسکایت به فاز غیرپروسکایت (پیش‌ماده‌های تشکیل دهنده) و تخریب ویژگی تماس است. نتایج نشان‌دهنده پایداری بهتر سلول‌های خورشیدی با لایه جاذب Cs_2AgBiI_6 می‌باشد که می‌تواند به علت نفوذ کمتر رطوبت و در نتیجه محافظت از بلورهای پروسکایت در برابر تخریب ناشی از رطوبت در شرایط یکسان می‌باشد که اندازه بیشتر زاویه تماس قطره آب با سطح Cs_2AgBiI_6 نسبت به $MAPbI_3$ تأییدی بر این ادعاست (شکل ۱۲).

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.179]



شکل ۱۲ تصاویر SEM به همراه عکس دیجیتال و زاویه تماس قطره آب از سطح لایه پروسکایت Cs_2AgBiI_6 و $MAPbI_3$ در گستره زمانی مختلف در شرایط محیط و تاریکی.

برداشت

این پژوهش به طور مقدماتی عوامل مؤثر بر آماده‌سازی و عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بدون سرب مبتنی بر بیسموت را مورد بحث قرار داده است. با کنترل دمای بازپخت لایه جاذب پروسکایت دوکاتیونی Cs_2AgBiI_6 و بهینه‌سازی ضخامت این لایه، سلول خورشیدی پروسکایت با بازده قابل قبول و پایداری به دست آمد و تأثیر مقاومت سری (R_s) و مقاومت موازی (R_p) سلول بر عملکرد آن مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. مشاهده شد که پارامترهای لایه‌نشانی، اثر بسزایی بر روی کیفیت و ریخت‌شناسی سطح پروسکایت و میزان بلورینگی آن دارد و عملکرد فوتوولتاییک سلول را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به طوری‌که با افزایش دمای بازپخت فیلم Cs_2AgBiI_6 به ۲۵۰°C، تبلور فیلم Cs_2AgBiI_6 بهتر شده، فیلم متراکم‌تر و شدت جذب نور مرئی-ماوراءبنفش قوی‌تری به‌دست آمد. مقاومت سری R_s سلول خورشیدی ساخته‌شده کاهش یافته و مقاومت موازی R_p به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد که باعث کاهش اتلاف انرژی در داخل سلول می‌شود. براین اساس، با تنظیم بیشتر ضخامت لایه پروسکایت، مشخص می‌شود که وقتی ضخامت ۴۰۰ nm است، سلول حالت ایده‌آل R_s و R_p را حفظ می‌کند، ضریب پر شدگی آن ۶۹٪ است و J_{sc}آن نیز افزایش می‌یابد. بنابراین، بازده توان تبدیل فوتوالکتریک به مقدار ماکزیمم ۰٫۹٪ تحت شرایط دمای بازپخت بهینه ۲۵۰°C و ضخامت بهینه ۴۰۰ nm به دست آمد. این تأثیرات به‌وضوح در مشخصه‌های دینامیک انتقال بار و پایداری نمونه‌ها نشان داده شد.

قدردانی

این مقاله از رساله دوره دکترای تخصصی مصوب و دفاع شده در دانشگاه یزد استخراج شده است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند مراتب تشکر صمیمانه خود را از مسئولان پژوهشی دانشکده فیزیک دانشگاه یزد و داوران محترم مقاله که ما را در انجام و ارتقای کیفی این پژوهش یاری دادند، اعلام کنند.

مراجع

[1] Chen M., Shan Z., Dong X., Liu S.F., Xu Z., "*Discovering Layered Lead-Free Perovskite Solar Absorbers Via Cation Transmutation*", Nanoscale Horizons 8 (2023) 483-488.

[2] Eckhardt K., Bon V., Getzschmann J., Grothe J., Wisser F.M., Kaskel S., "*Crystallographic Insights into $(CH_3NH_3)_3(Bi_2I_9)$: A New Lead-Free Hybrid Organic–Inorganic Material as a Potential Absorber for Photovoltaics*", Chemical Communications 52 (2016) 3058-3060.

[3] Yin W.J., Yang J.H., Kang J., Yan Y., Wei S.H., "*Halide Perovskite Materials for Solar Cells: A Theoretical Review*." Journal of Materials Chemistry A 3 (2015) 8926-8942.

[4] Zhao Y., Zhu K., "*Solution Chemistry Engineering toward High-Efficiency Perovskite Solar Cells*", The journal of physical chemistry letters 5 (2014) 4175-4186.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.179]

Free Double-Perovskite (Elpasolite) Semiconductors: Synthesis and Anion Exchange to Access New Materials", Nano letters 18 (2018) 1118-1123.

[16] Li Y., Ji L., Liu R., Zhang C., Mak C.H., Zou X., Shen H.H., Leu S.Y., Hsu H.Y., "*A Review on Morphology Engineering for Highly Efficient and Stable Hybrid Perovskite Solar Cells*", Journal of Materials Chemistry A 6 (2018) 12842-12875.

[17] Ghosh B., Wu B., Mulmudi H.K., Guet C., Weber K., Sum T.C., Mhaisalkar S., Mathews N., "*Limitations of $Cs_3Bi_2I_9$ as Lead-Free Photovoltaic Absorber Materials*", ACS Applied Materials & Interfaces 10 (2018) 35000-35007.

[18] Tauc J., Grigorovici R., Vancu A., "*Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*", physica status solidi (b) 15 (1966) 627-637.

[19] Asadpour Arzefooni A., Izadifard M., Ghazi M.E., "*Investigation of Structural and Optical Properties of $CH_3NH_3SnI_3$ Perovskite Layers Synthesized by One-Step Thermal Evaporation Technique*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 28 (2020) 1037-1050.

[20] Mitzi D., Yan Y., "*High Performance Perovskite-Based Solar Cells (Final Technical Report)"*, Duke Univ., Durham, NC (United States); Univ. of Toledo, OH (United States), 2019.

[21] Hamdeh U H., "Solution-Processed All-Inorganic Bismuth-Triiodide Thin-Films for Photovoltaic Application", Iowa State University, 2017.

[22] Zhao Y., Cruse K., Abdelsamie M., Ceder G., Sutter-Fella C M., "*Synthetic Approaches for Thin-Film Halide Double Perovskites*", Matter 4 (2021) 1801-1831.

[23] Sun H., Zhang J., Gan X., Yu L., Yuan H., Shang M., Lu C., Hou D., Hu Z., Zhu Y., "*Pb-Reduced $CsPb_{0.9}Zn_{0.1}I_2Br$ Thin Films for Efficient Perovskite Solar Cells*", Advanced energy materials 9 (2019) 1900896.

[24] Amrollahi Bioki H., Moshaii A., Borhani Zarandi M., "*Performance Improvement of Ambient-Condition Fabricated Perovskite Solar Cells Using an Interfacial HKUST-1 MOF on*

[5] Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J., "*Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition*", Nature 501 (2013) 395-398.

[6] Muradov A., Frolushkina D., Samusenkov V., Zhamanbayeva G., Kot S., "*Methods of Stability Control of Perovskite Solar Cells for High Efficiency*", Energies 14 (2021) 2918.

[7] Mesquita I., Andrade L., Mendes A., "*Perovskite Solar Cells: Materials, Configurations and Stability*", Renewable and Sustainable Energy Reviews 82 (2018) 2471-2489.

[8] Lu C., Zhang J., Sun H., Hou D., Gan X., Shang M.h., Li Y., Hu Z., Zhu Y., Han L., "*Inorganic and Lead-Free $AgBiI_4$ Rudorffite for Stable Solar Cell Applications*", ACS Applied Energy Materials 1 (2018) 4485-4492.

[9] Oldag T., Aussieker T., Keller H.L., Preitschaft C., Pfitzner A., "*Solvothermal Synthesis and Crystal Structure Determination of $AgBiI_4$ and Ag_3BiI_6*." ChemInform 36 (2005) 44227.

[10] Igbari F., Wang Z.K., Liao L.S., "*Progress of Lead-Free Halide Double Perovskites*", Advanced Energy Materials 9 (2019) 1803150.

[11] Wei F., Deng Z., Sun S., Zhang F., Evans D.M., Kieslich G., Tominaka S., Carpenter M.A., Zhang J., Bristowe P.D., "*Synthesis and Properties of a Lead-Free Hybrid Double Perovskite:$(CH_3NH_3)_2AgBiBr_6$*", Chemistry of Materials 329 (2017) 1089-1098.

[12] Yin Y., Tian W., Leng J., Bian J., Jin S., "*Carrier Transport Limited by Trap State in $Cs_2AgBiBr_6$ Double Perovskites*", The Journal of Physical Chemistry Letters 11 (2020) 6956-6963.

[13] Filip M.R., Hillman S., Haghighirad A.A., Snaith H.J., Giustino F., "*Band Gaps of the Lead-Free Halide Double Perovskites $Cs_2BiAgCl_6$ and Cs2biagbr6 from Theory and Experiment*", The journal of physical chemistry letters 7 (2016) 2579-2585.

[14] Igbari F., Wang R., Wang Z.K., Ma X.J., WangQ., Wang K.L., Zhang Y., Liao L.S., Yang Y., "*Composition Stoichiometry of $Cs_2AgBiBr_6$ Films for Highly Efficient Lead-Free Perovskite Solar Cells*", Nano Letters 19 (2019) 2066-2073.

[15] Creutz S.E., Crites E.N., De Siena M.C., Gamelin D.R., "*ColloidalNanocrystals of Lead-*

[27] Ji F., Boschloo G., Wang F., Gao F., "*Challenges and Progress in Lead-Free Halide Double Perovskite Solar Cells*", Solar RRL (2023) 2201112.

[28] Ke W., Xiao C., Wang C., Saparov B., Duan H.S., Zhao D., Xiao Z., Schulz P., Harvey S.P., Liao W., "*Employing Lead Thiocyanate Additive to Reduce the Hysteresis and Boost the Fill Factor of Planar Perovskite Solar Cells*", Advanced materials 28 (2016) 5214-5221.

Electron Transfer Layer", Surfaces and Interfaces 27 (2021) 101579.

[25] Li Z., Huang Y.T., Mohan L., Zelewski S.J., Friend R.H., Briscoe J., Hoye R.L., "*Elucidating the Factors Limiting the Photovoltaic Performance of Mixed Sb–Bi Halide Elpasolite Absorbers*", Solar RRL 6 (2022) 2200749.

[26] Grabowski D., Liu Z., Schöpe G., Rau U., Kirchartz T., "*Fill Factor Losses and Deviations from the Superposition Principle in Lead Halide Perovskite Solar Cells*", Solar RRL 6 (2022) 2200507.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.179]